β 黄 銅 の ベ イ ナ イ ト 型 変 態

武 沢 和 義* 佐 藤 進 一*

Kazuyoshi Takezawa and Shin'ichi Sato : Electron Microscopic and X-ray Studies of Bainitic Transformation in β -Brass. The structural change of the quenched β -brass (39.4~40.5 wt% Zn) during isothermal heat-treatments over the temperature range of 180°~260°C was investigated by electron microscopy and X-ray diffraction. It was observed that the crystallographic natures, i.e. the crystal structure, the crystal habit and the orientation-relationship of the transformation products, were the same as those of the martensite previously investigated. In addition to its martensitic nature, this transformation possesses a diffusion-controlled character. This was confirmed by continuous observations of the specimen on heating in an electron microscope. Peak shifts of the X-ray diffraction lines also illustrated the diffusion of zinc atoms from the product to the matrix. It is concluded that the product configurations can be called the bainites which transformed by a mechanism similar to that in the carbon steel.

(Received December 24, 1970)

* 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

I. 緒 言

銅合金のマルテンサイト変態に関する研究は最近多く行なわれ、その特質や格子欠陥さらには変態機構に関して次々と明らかにされつつある^{(1)~(7)}。特に Cu-Al 合金の β' マルテンサイトについては西山、梶原⁽⁸⁾が、マルテンサイトを稠密面の積み重なりによって生じた長周期構造を持った結晶であると考えて変態の諸現象を説明したことから、変態の結晶学的機構の解明に大きな発展をみた。その後われわれのしらべたところでは、 β -Cu-Zn の焼入れ歪で生ずるマルテンサイトの場合も、Cu-Al の場合と同様長周期積層構造をもつと考えて機構や微細構造が説明できることがわかった⁽⁹⁾。もっとも Cu-Al とは規則構造が異なるため長周期の周期が異なっている。

一方マルテンサイトと僅かに異なった処理で生ずるベイナイト変態は固相での相変態の二つの型、即ち (1) 拡散律則的なものと (2) 剪断変形的なものの両方の性質を兼ねそなえた変態として、炭素鋼について割合よく調べられている⁽⁶⁾。炭素鋼の場合は炭化物の析出にともなうオーステナイト中での炭素の固溶成分の変化が、ベイナイト組織をつくる重要な要素になっていると考えられているが、非鉄材料の同じ型の変態については、マルテンサイトの場合ほど研究が進んでいない。現在までのところこの型に属すると思われる変態がおきる場合は Cu-Zn^{(9)~(12)}、U-Cr⁽¹³⁾、Ti-O⁽¹⁴⁾ などであり、これらの合金中では共通して溶質原子の拡散が非常に早いことから、炭素鋼の場合のセメンタイトの析出に相当する役割を、これらの溶質原子の拡散がはたしているものと考えられている。しかしその機構についてのくわしい研究は、その組織の微細なことに原因していまだに詳細には行なわれていない。

そこで著者らはここ数年おこなってきた β 黄銅のマルテンサイトの研究を一步進めて、不安定な β_1 相から恒温処理によって生ずるベイナイトについてその形態、内部構造、成長過程、母相との関係を電子顕微鏡と X 線回折でしらべたのでその結果を報告する。

II. 試料および実験方法

実験に供した材料は、99.99% の電解銅と電解亜鉛を空气中で高周波誘導炉内の黒鉛ルツボに溶解し、 $30 \times 80 \times 150 \text{ mm}^3$ の大きさに鑄込んで作ったが、成分は化学分析の結果 39.4 および 40.5 wt% Zn であった。

電子顕微鏡観察のための試料には 39.4 wt% Zn のものを用いたが、まずこのインゴットを窒素雰囲気中で 850°C 、30 分均質化焼鈍を行なった後 $\dagger$ 10 mm 厚さの試片を焼鈍を繰り返しながら冷間圧延して 0.1 mm まで薄くした。次にこの薄板を $20 \times 30 \text{ mm}^2$ の大きさに切り出し窒素雰囲気中で 850°C で 5 分間加熱し、10% 苛性ソーダ水溶液中(常温)に焼入れて β_1 相の均一状態を作った。この焼入れ試料はシリコンオイルバス中 180°C で種々の時間加熱し恒温変態させた後水焼入れを行なった。試料を電子線の通る程度に薄くするには常温で燐酸クロム酸混液による電解研磨と燐酸水溶液による電解研磨を交互に行なう方法をとった。また一部の試片は焼入れたままのものを恒温処理せずに薄膜にし、電子顕微鏡内で加熱しながら連続観察を行なった。加熱温度は 260°C であるが熱膨張および変態にともなう歪による像の動きが入るので、写真を撮るのは 200°C にして像を静止させてから行なった。また温度は熱量から換算する方法によって求めたものである。

X 線回折用の試料は均質化焼鈍した 40.5 wt% Zn のインゴットから油目やすりで削り出し 200 メッシュのふるいにかけて粉末である。この粉末の熱処理は次のように行なった。まず $0.2 \sim 0.3 \text{ mm } \phi$ のバイレックスガラス管の中にこれを入れ窒素ガス雰囲気中で 810°C 5 分間加熱後 -10°C の食塩水に焼入れた。薄肉のガラス細管と縦型炉を使って焼入れをできるだけ早く行なったが、それでも僅かに α 相が析出していた^{††}。焼入れ後の恒温処理は硬質ガラス管中に粉末を入れ $180^\circ \sim 250^\circ\text{C}$ のシリコンオイルバスに浸して行なった。測定には X 線回折計を用い恒温処理の時間を変えて母相の 110 反射の強度曲線の形とその位置の変化およびベイナイトからの反射の発生と変化について調べた。回折強度曲線の形やその位置を正確に求めるため連続記録に代って step scanning 法を使用した。X 線に銅対陰極の管球を 40 kV、15 mA で使用し、Ni フィルターによって $K\beta$

- (1) S. Sato and K. Takezawa : Proc. Int. Conf. on Strength of Metals and Alloys, Supplement to Trans. JIM, Vol. 9 (1968), 925.
- (2) T. B. Massliski and C. S. Barrett : Trans. AIME, **209** (1957), 455.
- (3) Z. Nishiyama and S. Kajiwaru : Jap. J. Appl. Phys., **2** (1963), 478.
- (4) H. Warlimont and M. Wilkens : Z. Metallk., **55** (1964), 382.
- (5) H. Morikawa, K. Shimizu and Z. Nishiyama : Proc. Int. Conf. on Strength of Metals and Alloys, Supplement to Trans. JIM, Vol. 9 (1968), 930.
- (6) L. Delaey : Z. Metallk., **58** (1967), 388.
- (7) Z. Nishiyama, J. Kakinoki and S. Kajiwaru : J. Phys. Soc. Japan, **20** (1965), 1192.
- (8) T. Ko and S. A. Cottrell : J. Iron Steel Inst., **172** (1952), 307.
- (9) 佐藤、武沢 : 日本物理学会第 23 回年会講演予稿集, 物性 **I** (1968), 187.

- (10) P. E. J. Flewitt and J. H. Towner : J. Inst. Metals, **95** (1967), 273.
- (11) E. Hornbogen and H. Warlimont : Acta Met., **15** (1967), 943.
- (12) R. D. Garwood : J. Inst. Metals, **83** (1954), 64.
- (13) J. Burke : Iron and Steel Inst. Special Report No. 93 (1965), 83.
- (14) V. A. Dabrov : Fiz. Metal. Metalloved., **24** (1967), 316 (英訳 No. 2, p. 111).

† インゴットの表面の成分の変わった部分は取り除いた。

†† 焼入れ温度を低くしたのは焼結を防ぐためである。焼入れを早くする方法はほかにもいろいろ試みたが粉末試料の場合この方法が最も α 相の析出が少なかった。

を取り除いた。なお角度位置の精密測定のためシリコンの粉末を試料に混入した。

III. 実験結果および考察

1. 電子顕微鏡観察および電子回折

既に報告したようにこの合金を β 領域から焼入れすると、直線性のよいスジ状マルテンサイトが光学顕微鏡で観察される⁽¹⁵⁾。これは稠密面がABCBCACAB 9 層で一周期に積み重なった基本結晶(以下 9 層構造と称する)に積層欠陥が激しく入った構造を持っていることがわかっている⁽¹⁾。焼入れによって常温に残留している母相 β_1 は熱歪によってさえも簡単にマルテンサイトに変態するほどに不安定である。したがって比較的低い温度で加熱しても新しい結晶に変態する。Flewitt と Towner⁽¹⁰⁾は Cu-Zn 系の恒温変態の TTT 図を求めたが、その際本研究で用いた成分近くの合金の恒温処理では、高温領域で棒状の fcc 結晶、低温領域で板状のベイナイトが生ずることが報告されている。以下この合金のベイナイト変態の主として初期の状態を電子顕微鏡でしらべた結果を報告する。観察は (1) 電子顕微鏡の外で加熱変態させてから薄膜にした場合と (2) 薄膜試料を電子顕微鏡の中で加熱して変態させた場合とについて行なった。

(1) 変態させてから薄膜にした場合

39.4 wt% Zn の 0.1 mm 厚の試料を焼入れ後 180°C、10 分間加熱し変態させて得られた電子顕微鏡写真の一例を Photo.1 に示す。この恒温処理の温度と時間は、まだ光学顕微鏡的にはベイナイトが観察されない範囲にあり、電子顕微鏡によってはじめて認められる程度のごく初期の微細なものである。写真中 A, B, C で示されるものがベイナイト $\uparrow$ である。ベイナイト B は板状のものが試料面にほぼ垂直に入った場合の像であり、初期にあらわれるベイナイトが非常に薄い板状であることがわかる。この写真から得られたベイナイト板の厚みは約 100 Å であった。A, B, C はそれぞれ異なった variant のベイナイトであるが、これらの晶癖面は $\{12, 11, 2\}_{\beta_1}$ として説明可能であった。Photo.1 (b) は電子回折図形であり、ベイナイト A からの回折斑点が母相の反射に加わったものであることが、暗視野像をとることによって確認された。ベイナイトからの回折斑点は弱いがこれを解析すると、以前に求めたマルテンサイトの構造と同じく 9 層構造であることがわかる。そして格子定数は $a=4.51 \text{ \AA}$, $c=19.3 \text{ \AA}$ と求まる。一方マルテンサイトの格子定数は前に⁽¹⁾ $a=4.46 \text{ \AA}$, $c=19.3 \text{ \AA}$ として得られているが、この両者を比較すると電子回折の精度の範囲では差が

Photo.1 (a) Electron micrograph of bainite plates in Cu-39.4% Zn alloy. A quenched specimen was heated for 10 min at 180°C. A, B, C, indicate bainites with different orientations

(b) Electron diffraction pattern of (a), electron beam $\sim // [001]_{\beta_1}$

ない。しかしマルテンサイトの場合には規則格子斑点群が電子回折図形に明瞭にあらわれていたが、ベイナイトではこれが認められなかった。これは Cu-Zn の規則格子斑点が非常に弱い上に、ベイナイトが微細であるために電子回折図形に規則格子斑点を認めることができなかったとも考えられるが、後述のようにマルテンサイトとベイナイトとでは成分を異にすると考えられるので、規則構造が両者では異なっているのかも知れない。またベイナイト内部にはマルテンサイトの場合と同様に 9 層構造の C 面に積層欠陥が認められ、そのため電子回折斑点は streak をともなっている。Photo.2 はすこし大きく成長したベイナイトの中にこの積層欠陥が明瞭に認められた例である。

Photo.1 のベイナイト C にはベイナイト板の両端に歪による干渉縞が認められる。このような干渉縞は回折条件の相違により複雑にその形やコントラストが変化する。このような歪による干渉縞はしばしばあらわれるもので、Photo.3 にその典型的な例を示した。/で示すような特徴的な干渉縞が多くの場合得られる。この写真を詳細にしらべると (1) 歪によるコントラストのついている場所がベ

(15) S. Sato, A. Murayama and Z. Nishiyama : Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 23 (1966), 59.

† 本来ベイナイトとは組織に与えられた名称で、鋼の場合にはフェライトとセメンタイトの集合組織である。しかしここでは恒温変態によって生じた個々の変態生成物をさす。

Photo.2 A bainite plate with a faulted inner structure

Photo.3 Electron micrograph of bainites in Cu-39.4% Zn alloy, showing characteristic strain contrast. The areas shown by $\nearrow$ are under the same Bragg condition

ナイトから 1μ 程度はなれたところまでおよんでいる。(2) 歪の変化のもっとも大きいと思われる先端部で特に明瞭になっている。(3) しばしばあらわれる $\{12\bar{1}12\}$ $\{11\bar{1}2\}$ の対↑のベイナイト板のつなぎ目には歪の干渉縞が認められない。(4) 同じ Bragg 条件にあると思われる比較的近傍での同一晶癖面のベイナイト板では $\nearrow$ のように同じ模様をつくっていること、などからこの歪は剪断変形の要素↑↑をもった変態にともなう調整歪と考えられる。しかしこのような剪断変形の要素が考えられる反面、 180°C 5 分間の熱処理ではベイナイト薄板が全く観察されず、この変態は 5~10 分の変態潜伏期間をもっていることも事実である。この事実は後に述べる連続観察においても確認された。

さらに加熱時間を増した (180°C で 60 分) 処理後の試料を薄片にして検鏡すると、ベイナイト板は Photo. 4 のように長手方向に著しく成長して厚みをも増えているのが認められる。なお 30 分加熱のものは 1 時間加熱のものとは組

Photo.4 Electron micrograph of grown bainite plates : heated for 1 hr at 180°C

織がほとんど同じであったことから、変化は 10 分後から 30 分までの間に著しくおこっていることがわかる。

(2) 薄膜試料の変態の連続観察

電子線の透過が可能な薄膜を電子顕微鏡の中で加熱し恒温変態させながらベイナイトの成長をしらべた。Photo. 5 (a),(b),(c) の連続写真はその一例を示すものである。(a) の焼入れ試料を $200^\circ\sim 260^\circ\text{C}$ で 25 分間加熱したものが (b) で、これをさらに 15 分間追加加熱した状態が (c) である。(a) の中央のクサビ状のものは焼入れの際に薄膜にする時にできたと思われるマルテンサイトである。このマルテンサイトの大きさはその後の加熱によって変わらなかった。結晶構造は前の結果のように 9 層構造である↑↑↑ことを制限視野電子回折で確認した。母相には干渉縞模様の近傍に認められる微細組織以外には転位が若干みられるだけである。この微細組織については後述するが以前からしばしば観察されていたものである⁽¹⁾。(b) において微小変態生成物が認められ始め、これが大きくなって (c) のようになるが、その生成場所はマルテンサイト境界に優先する傾向が認められた。また母相の転位あるいはその他の特異点を拠点に生成されるものもある。(b) では生成組織があまりにも微細であり、その結晶構造を決定することは不可能であったが、(c) のように大きくなると 9 層構造の回折斑点の位置に回折がおこってくる。

Photo.5 (d) は (c) の電子回折図形である。電子回折図形には (1) 母相 β_1 の $[001]$ 斑点群、(2) マルテンサイト結晶からの 9 層構造を示す斑点群、(3) ベイナイト組織内の結晶で c 軸が入射電子線に垂直になっているものからの斑点群、(4) その他の方位のベイナイトによる斑点群、(5) 説明のつかない若干の斑点の 5 種が重ねあわさってあらわれて

↑ マルテンサイトと同様な剪断変形を考えると、この対のベイナイト板では剪断方向が逆になっており、母相に与える剪断変形の影響がつなぎ目で打ち消し合うようになる。

↑↑ 析出型の場合も、析出物のまわりに干渉縞があらわれることがある⁽¹⁶⁾ので、このことからだけで断定はできない。しかしマルテンサイトと同じ結晶構造とか、晶癖面や、よく似た内部構造が得られたこと、および他の研究⁽¹⁰⁾からもこの要素をもっていることは確実である。

(16) 根本、幸田：金属学会誌，27(1963)，599。

↑↑↑ Hull⁽¹⁷⁾によれば薄膜にする時にできるマルテンサイトは *fcc* であると報告され、また Delaey⁽¹⁸⁾によれば *fcc* と 9 層構造が層状に重なったものと報告されている。

(17) D.Hull : Phil. Mag., 7(1962), 537.

(18) L.Delaey : phys. stat. sol., 25(1968), 697; および私信。

Photo.5 (a) (b) (c) : Successive electron micrographs showing the structural change of the specimen by heating in an electron microscope. (a) As quenched, (b) Heated for 25 min at 200°~260°C, (c) Heated for 15 min at 200°~260°C after (b) (d) : Electron diffraction pattern of (c), electron beam $\sim // [001]_{\beta_1}$. (1) Matrix (β_1), (2) β' martensite, (3) Bainite 1 (electron beam $\perp c$ axis), (4) Bainite 2 (electron beam $\parallel c$ axis), (5) extra

いる。(3)の斑点群は薄膜を変態させた場合にもベイナイト中に9層構造の結晶が現われることを示している。(4)の斑点について暗視野像をとってしらべると、これらはベイナイトの部分からの回折斑点であることがわかる。この場合その結晶のc軸は入射電子線とほぼ45°傾いており、斑点はc軸方向に激しくのびた逆格子点をエワルド球が切った時の切口として説明することが可能である。ただしこの場合結晶構造についての情報は得られない。(5)の斑点は後に述べる別の形態の変態をしたものがまざってあらわれたのかも知れない。

(b)に認められる微小析出物は母相の中に一度とけこむような挙動を示さず(c)のような状態に変わっていくのでこれはベイナイトの核結晶であると判断される。しかしその形状ははっきりせず、例えばPhoto.6のノのように一見付着物のようであるが、これが少し大きくなったものを拡大したPhoto.7を見ると0.1mm厚の試料につくったベイナイト初期のもの(Photo.3)と同じように非常に薄い短冊状を示していることがわかる。すなわちベイナイトの核形成は非常に狭い領域で薄片状に行なわれる。なおPhoto.7およびPhoto.3のベイナイトの内部に積層欠陥による縞模様のほかに認められる白黒の点状の模様(Photo.7のノ)

Photo.6 Bainite nuclei (ノ) produced by heating: for 65 min at 200°~260°C

は一見複雑であるが、これは母相とのモワレ模様によるものと考えられる。このような例は炭素鋼のセメンタイト板でも認められている⁽¹⁹⁾。

薄膜におけるベイナイト変態の大きな特色はその膜の厚さの影響を受けることである。顕著な膜厚の影響と思われる

(19) H. Hashimoto and A. Kore'eda : Six. Int. Congr. Electr. Microscopy, 1 (1966), 399.

Photo. 7 Thin bainite platelet showing a Moiré pattern

る現象は結晶方位による変態の仕方の相違である。上に述べたような厚い試料とよく似た形態の変態は、薄膜の面が $\{100\}_{\beta_1}$ のときにのみ観察されたものであり、その他の方位の膜では同じ温度の加熱で全く異なった形態の像変化がおこる。すなわちこれらの場合には焼入れ後に認められる大変微細なしわ模様が次第に荒くなってゆく連続的でゆっくりした変化を示す。ただし電子回折図形の変化は電頭像とは対照的に streak をともなう激しいものであり、変化の途中に数多くの extra 斑点が観察される。膜面が $\{110\}_{\beta_1}$ の場合には streak は見掛け上 $\langle 112 \rangle_{\beta_1}$ に認められ、 $\{111\}_{\beta_1}$ や $\{113\}_{\beta_1}$ などが膜面になっているときには $\langle 110 \rangle_{\beta_1}$ の streak が認められた。これら streak はほぼ $\langle 110 \rangle_{\beta_1}$ 方向にのびているようで†、母相の $\{110\}$ 面に積層の乱れが生じた形の変態生成物によると解釈される。この際 $\{110\}_{\beta_1}$ 面が変態して完全な稠密面に移っているかどうかは現在まだ不明であるが、ほぼ稠密面に近いと思われる。積層の構造としては稠密六方晶的なもの、9層構造的なものおよび面心立方晶的なものが混在している。しかもそれらの斑点は正規の位置から shift して観察された。しかし電頭像との対応や積層構造のモデルに若干の問題があるので現存解析を進めている。

2. X 線 回 折

電子顕微鏡によって初期の変態生成物の形態と構造を調べる一方この変態に重要な役割を果たすと思われる固溶原子の拡散についての情報を得るため、および結晶構造の確認のため粉末法による X 線回折の研究も行なった。

Fig. 1 および Fig. 2 に急冷した Cu-40.5 wt% Zn †† の粉末試料を 250°C で恒温処理したときに得られた X 線回折線の形とその移動を示した。図中の点は測定点である。この例および 200°C における同様な実験結果から次のようなことがわかった。

- † 変態の結果、試料薄膜にこまかなゆれが生じているため、正確には決定できなかった。
- †† Cu-39.4% Zn の粉末試料では焼入れが完全におこなわれず、多量の α 相が析出しているので使用を避けた。

Fig. 1 Change in X-ray diffraction peaks of Cu-40.5% Zn alloy by heating

Fig. 2 Appearance of X-ray diffraction peaks of bainite

- (1) 母相 β_1 の $\{110\}$ 回折線が熱処理時間とともに低角度側に顕著に移動する。
- (2) 9層構造としたときのベイナイトの 009 の反射に認められる移動はわずかである。
- (3) β_1 、ベイナイトのいずれの回折線も恒温変態によって broad になる。
- (4) ベイナイトの 009 以外の反射例えば 204, 202, 201 などの反射位置は、マルテンサイトと同じ 9層構造を使って計算した位置と一致する。

まず (1) の顕著な回折線の移動についてはこれをベイナイト生成にともなう β_1 相の Zn 成分の変化によると考えることができる。すなわちこの変化は例えば 250°C の場合 15 分から 30 分くらいまでにほとんど終わっており電子顕微鏡観察でのベイナイトのあらわれ方とよく対応していること、低角度側への移動は β_1 相での Zn 濃度の増加を意味することなどがその理由としてあげられる。標準に入れた Si の粉末線を使って $\beta_1\{110\}$ 反射から格子定数を求め、それに対応する β 黄銅での Zn 濃度を推定することができる。推定は Beck and Smith⁽²⁰⁾ のデータを外挿して行なった。求めた Zn 濃度を状態図中に書き入れたのが Fig. 3 で

(20) L.H. Beck and C. S. Smith : J. Metals, 4(1952), 1079.